PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

02-094262

(43)Date of publication of application: 05.04.1990

(51)Int.Cl.

H01M 10/40 H01M 4/02

H01M 4/04 H01M 4/40

(21)Application number: 63-228296

(71)Applicant: HYDRO QUEBEC

(22)Date of filing:

12.09.1988

(72)Inventor: ANDRE BERANJU

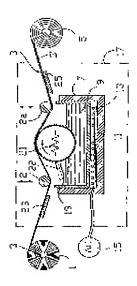
MICHEL GAUTHIER MICHEL ROBITEILLE

(54) MANUFACTURE OF THIN FILM ELECTRODE SUPPORTED ON SHEET SUBSTRATE

(57)Abstract:

PURPOSE: To quickly manufacture a roll body substantially stable with respect to Li by continuously unwinding a sheet substrate made of a plastic material and sticking a fixed quantity of melted element thereto.

CONSTITUTION: A spool 1 including a sheet 3 made of a plastic material substantially stable with respect to Li is composed of a plastic material and a film case solid polymer electrolyte having Li ion transmitting ability. This supported electrode is sent toward a roller applicator 19 while an electrolytic free surface faces a roller 19 covered with melted Li. In order to prevent the deformation of this plastic material and formation of harmful inactive layer, a specified temperature is maintained by temperature adjusters 23 and 25. Thus, a fixed quantity of melted element is continuously stuck to at least one surface of the sheet 3 and, between $0.1\,\mu m$ to $40\,\mu m$, a thin film uniform in its surface is formed on the sheet 3.



19日本国特許庁(JP)

① 特許出願公開

® 公開特許公報(A) 平2-94262

@Int. Cl. 5

識別記号

广内整理番号

❸公開 平成2年(1990)4月5日

H 01 M 10/40 4/02 4/04 Z A 8939-5H 8939-5H 8939-5H ×

審査請求 未請求 請求項の数 19 (全9頁)

会発明の名称

シート基板上に支持された薄膜電極、半電池、電気化学電池及びそ の製造方法

> 顧 昭63-228296 20特

22出 願 昭63(1988)9月12日

20発 明 者 アンドレ ベランジュ カナダ国 ケベツク サント-ジュリ リユ ブレン

625

@発 昍 去 ミシエル ゴーチェ カナダ国 ケベツク ラプレリー エステイーイグナス

237

外3名

の出 顛 人 ハイドローケベツク カナダ国 エツチ 2ゼツト 1エイ4ケベツク モント

リオールルネ ルヴェスク ブルヴアード ウェスト 75

30代 理 人 弁理士 新部 興治

最終頁に続く

1. 発明の名称

シート基板上に支持された薄膜電板、 半電池、電気化学電池及びその製造方法

2. 特許請求の範囲

シート基板上に支持された種膜電標の製造 方法であって、

該シート基板は、リチウムに対して実質的 に安定なプラスチック材料からなり、酸プラ スチック材料が電気絶縁性の材料及びリチゥ ムイオン伝導性となされた固体重合体電解質 から選択され、

政務膜電極は、リチウム、リチウム合金。 ドープされたリチウムからなる群から選択さ れた1つのエレメントから作られ、該形膜電 極の溶験温度がリチウムの溶験温度とは50 ℃以上は違わず、隷エレメントの厚さが一定 であり、

隷シートのロール体及び溶験状態の該エレ

メントの裕を設け、かつ談帑を不活性雰囲気 下に保ってなる、放エレメント類から、連続 的に 缺シートが巻き出され、 敲シートの 2 面 のうち少なくとも 1 流上に溶融状態の隷エレ メントの一定量が連続的に付着されて、腹厚 が一定で、0.1 дから40дの間である薄膜で あって、その表面が一様で均一である態膜を 該シート上に製造し、

容融状態の該エレメントが、シートと接触 している間に、瞬間的に憂固するのを防止

シート上での該エレメントの憂固を削御する 製造方法。

- 2 シート基板が、リチウムに対して実質的に 安定な電気絶縁性プラスチック材料からなる 請求項目に記載の製造方法。
- 3 プラスチック材料がリチウムに対して実質 的に安定な難いプラスチック膜であり、通常 リチウムと性質の一致しないフィルム支持

体、例えばアルミニウム、特に、エポキシ・ レジン、アクリレート・レジン、スルホン・ レジン及びポリアミドに基づく成分からなる フィルム支持体上に膜が付着される請求項1 に記載の製造方法。

- 4 電気絶縁性プラスチック材料が、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、ポリエーテル、ポリスルホン・ポリイミドからなる群から選択される請求項2に記憶の製造方: 法。
- 5 電気絶縁性プラスチックが、共重合体、網 状重合体又はコーム重合体の形態のポリエー テル鎖からなる請求項2に記載の製造方法。
- 6 ポリオキシエチレン、ポリオキシエチレン とメチル・グリシジル・エーテルとの共重合 体、ポリオキシエチレンと少なくとも1つの クロス・リンケージ・ファンクションを含む メチル・グリシジル・エーテルとの共重合体 からなる群からポリエーテルが選択される結 求項5 に記載の製造方法。
- 12 電解質がプラスチック支持体上に設けられ、剥離可能である請求項7に記載の製造方法。
- [3 電解質が正の電極上に支持されている請求 項7に記載の製造方法。
- 14 シート基板を含む支持された薄い電板であって、

該シート基板は、リチウムに対して実質的に安定なブラスチック材料からなり、該プラスチック材料が電気絶縁性の材料及びリチウムイオン伝導性となした関体重合体電解質から選択され、

該シート基板の少なくとも1面が、リチウム、リチウム合金、ドープされたリチウムからなる群から選択されたエレメントの層によって少なくとも部分的に被覆され、

跌エレメントの溶験温度がリチウムの溶機 温度とは、50℃以上は違わず、

波エレメントの唇が、約0.1 μから40μの 間で変動する、均一の厚さを有し、

- 7 シート基板がリチウムイオン伝導性となされた固体重合体電解質からなる請求項1に記載の製造方法。
- 9 リチウム塩が、LiClo4、LiCF2SO2、LiH12B12、LiAsF4、LiN(CF2SO2)2、LiBF4、LiBO4 からなる群から選択される請求項8に記載の製造方34
- 10 電解費中にはリチウムが存在せず、リチウムが電解費上に付着される請求項5に記載の製造方法。
- 11 ポリエーテルが、ポリオキシエチレン、ポリオキシエチレンとメチル・グリシジル・エーテルとの共重合体、ポリオキシエチレンと少なくとも1つのクロス・リンケージ・ファンクションを含むメチル・グリシジル・エーテルとの共重合体からなる群から選択される請求項5に配載の製造方法。

減層の表面が実質的に描さを有さず、ナイフによって、該シートから剝離することができない。

請求項1に記載の方法によって製造された 世極

- 16 リチウムがアンチモン、ピスマス、ホウ潔、スズ、ケイ素、マグネシウムと合金をなしている請求項15に記載の電極。
- 17 剝離可能な支持体上に付着された電極を有 する半電池であって、

該電極が、リチウム、リチウム合金及びドープされたリチウムからなる群から選択されたエレメントの層によって被覆され、

歳エレメントの溶融程度がリチウムの溶融 温度とは50℃以上は違わず、

験エレメントの層が約0.1 μから40μの間で変動する、均一の厚さを有し、

核暦の表面が実質的に粗さを有さず、ナイ

フによって **該シートから 剝離することができ** ない

半電池。

- 18 アノードが請求項14、15又は16のいずれか1つに定義されたものであって、アノード、カソード及び電解質からなる電気化学電流。
- 19 半電池が請求項17に定義されたものであり、半電池とカソードからなる電気化学電池。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は支持された穂膜リチウム電極、半電池、電気化学電池及びその製造方法に関する。さらに詳細には、本発明は電子伝導性物質のシート上に支持されたリチウム、リチウム合金またはドープされたリチウムの砂膜電極、半電池、電気化学電池及びその製造方法に関するものである。

[従来の技術及び発明が解決しようとする課題]

本発明において特別の関心を払われている重合体電解質リチウム電池の製造に用いられている技術は特にこの点について要求されている。 その理由は、現在知られている電解質の特性に関して、必要とされるリチウム膜の厚さは30

リチウムの薄膜はその厚さが約 100 m くらいであれば比較的容易に利用しあるいは取り扱うことができる。商品として生産された類膜は 1 ポンドあたり 180ドルの桁の価格で入手可能である。しかし、さらに薄い膜を製造するにはまず押出し、次いで後層しなければならないので

から約1μの間の値になからである。この触点を克服する方法が知られていて、例えばの厚めのある負債を使い、必要な厚さの2倍のウカをである。(第3回リチウ目、厚ムをである。(第3回リチウ目、の日のののように並んだ双柄型電ならないののであれば、リチウムが過剰になる。過剰になるのであれば、リチウムが過剰になる。過剰になるのであれば、リチウムが過剰になる。過剰になる。過剰になるのであれば、リチウムが過剰になる。過剰によるに表が必要になる。過剰によりによりによりにある。とが必要になる。とのには、リチウムが必要になる。過剰によりには、リチウムが必要になる。過剰によりには、リチウムが必要になる。過剰によりには、リチウムが必要になる。過剰によりには、リチウムが必要になる。過剰によりには、リチウムが必要になる。

るのであれば、リチウムが過剰にならない過剰にならない。 あのであれば、リチウムが過剰にならない。 のリチウムは事実原料費や貯蔵エネルギーで表われまりのエネルギーで表われました。 さの)に対して不利益である。また家温作動に さの)に対して不利益である。また家温作動に 設計された電池の場合で必要とするリチウム が極めて小さく(1から2C/cm²)、1から 5 μの厚さに対応するときには上記の過剰が決 定的にまでなる。

例えば金属コレクターの被覆に使うためなど

のリチウムの超薄膜の製造に種々の方法が示唆されている。例えば、加熱蒸着、スパッタリング、または電子線を使うリチウムの障膜生成がその例である。しかしながらこれらの技法は高真空と厳に無塵の条件下に行われるので、比較的時間と費用を要する。1 μ以下の厚さの薄膜はこのようにして得られる。

他の方法もあり、金属製支持体上に付けて独居・析出を行う方法:アメリカ合衆国特許第3756789 号、1973年 9月 4日、発明者アルダー(Alder)および第 3721113号、1973年 3月、発明者ハウスプラン(Houseplan)、またはプラスチック物質とともに無間同時押出す方法(ヨーロッパ特許出願第 0146241号、パーク(Park)その他、1985年 6月26日、および第 0145498号、クック (Cook) その他、1985年 6月19日)。これらの方法はすべて重大な欠陥をもっており、特に再充電可能な重合体電解質電池の製造に適用しようとするときに顕著である。

他方、スチール板を亜鉛器中に広げてメッキ

日本国特許出願第63-58134号においては、電気伝導性のシート上に支持された確膜 電板であって、リチウム、リチウム合金、ドー プされたリチウムからなる群から選択されたエ レメント又は成分からなる複膜電極の製造につ いて記載されている。即ち、連続的に、好まし する方法がある。これに関しては次の特許が参 まとしてあげられる:

日本特許顯第 57-203758号 新日本製鐵

日本特許願第 57-203759号

日本特許顯第 57-203760号 "

英国特許 2080340

カナダ特許 1145210

バテル メモリアル インスティテュート(Battelle Memorial Institute)

これらの特許に開示された技術は、金属板上に リチウムの障層を作り出すのには明らかに用い られない。新日本製鉄の一つの方法に従ってス チール板の片面上にローラーでする電気メッキ についても普及しなければならない("新工 場"、1986年12月)。

電池に用いるときには、リチウム膜の厚さの 制御がメッキ法の場合以上に重要である。他 方、もしリチウム層が薄過ぎると放電中にコレ クターの一部が露出し、その結果として再充電 時の不可逆的又は少なくとも深刻な問題に至る

くは、純金属、合金又はドープされた金属の浴中に、シートが巻きほどかれて、減シートの2 面のうち少なくとも1面上に連続的に溶融状態の減エレメントの一定の品質を付与する製造について記載されている。

上記出願に係る発明はリチウム電極を使用する際の上記の困難を克服し、種々の厚さ(例えば約40から約 0.1μの厚さ)のリチウム膜を、迅速に経済的に、しかもバッチに関係なく、特に再現性よく製造することを意図している。また、上記出願に係る発明は、ニッケルや銅などの金属とともに用いるときの融解状態のリチウムの金、およびドーブされたリチウムのものである。

[発明の目的]

本発明の目的の一つは、約0.1 μから 20 μのの間の厚さのリチウム薄膜シートの高速濡れ特性を用いて、支持体上に広がったリチウムのロール体であって、リチウムにたいして実質的

に安定なロール体の製造のための迅速な方法を 開発することである。

本発明の他の一つの目的は、Li*イオン伝導性を付与した、固体重合体電解質からなる支持体上に付着された、厚さが制御されたリチウム膜のロール体を製造することである。

本発明のまた他の一つの目的は、リチウムを 熱処理可能とするように、使用されるデバイス の制御及びプラスチック又は固体重合体 電解質 のシートの巻きほどき速度を制御することにあ

本発明のまた他の一つの目的は、リチウムのための支持体ばかりでなく、ロール形の電池のための電気絶縁性材料をも提供するために、リチウムに対し実質的に安定なプラスチック上にリチウムを付着することである。ここで、これらブラスチックの表面は、所定の場合には、金属被覆されて、リチウムに対する濡れ特性が向上されている。

この特別な場合には、リチウム自体、即ち、

上に、厚さの制御された、溶触リチウムの膜を 直接に付着することにある。

本発明のまた他の一つの目的は、リチウム付着厚さの厳密な制御を可能とする方法によって 付着された溶融リチウムを用いる、重合体管解 質電池の製造にある。

本発明のさらに他の一つの目的は、リチウムで被覆された金属シートをロール状とする場合のロール形電池に比べて、はるかに軽いロール形電池を提供するにある。他方、プラスチック支持体は、金属性の等価物よりはるかに経済的である。

[護贈を解決するための手段]

広義では、木発明はシートのロール体及びエレメント載から、シート基板上に支持された摩 膜電極を製造する方法に関し、

該シート基板が、リチウムに対し実質的に安 定なプラスチック材料で、かつ電気絶縁性材料、およびリチウムイオン伝導性を付与せしめ た個体重合体電解質から選択されたプラスチッ 付加的な金属コレクターの何等助けなしに、電 流コレクターとしての機能を果たしている。

木発明のまた他の一つの目的は、固体重合体 電解費上に、厚さの制御された、リチウム層を 付着する、迅速な方法にある。ここで、この固 体重合体電解環は、リチウムイオン伝導性を付 与され、これによって、半電池を形成してい る。もし必要であれば、金属コレクターをリチ ウム膜上に配置することができる。

本発明のまた他の一つの目的は、リチウムイオン伝導性を付与された関体重合体電解質上に、厚さの制御されたリチウム膜を付着するための迅速な力法を提供するにある。そして、この電解質は、電池組立前に、電解質 – 正覚極の一部をなし、これによって、LI/電解質/正覚極の完全な電池をなす。

本発明のまた他の一つの目的は、プラスチック支持体の別離や電池の電解質上のリチウムのない表面の移送といった、電池組立工程における多くの工程を省略するために、電池の電解質

ク材料からなり、

該電解質は、リチウム、リチウム台金、及びドープされたリチウムのうちから選択されたエレメントから作られ、電解質の溶験温度はリチウムの溶験温度とは50℃以上は違わず、その厚さは一定である、

シート 基板上に支持された存順 電極を製造するための方法に関する。

 れなければならない。

言うまでもなく、リチウムの付着が促進されるように、リチウムによって被覆されるべき姿面が前もって処理され得ることは、本技術分野の熟練者には目明である。これらの処理においては、クラウン効果、先立つ金属化処理等を用いることができる。

へ向って送られる。この特別な付着方法におい ては、缺プラスチック材料の変形及び有害な不 活性層の形成を防止するために、電解質と重合 体の混合物とローラー・アプリケーションの間 の接触時間を最小とすることが重要である。こ の目的のために、温度調節器によって、-10 で以下の温度に保持され、送り速度は30cm/min 以上に保持される。同様にして、溶融リチウム 裕の温度は210℃、即ちリチウムの溶血温度 より約30℃高くした。重合体に対するロー ラー・アブリケーター19の圧力及び接触角度 を制御するローラー27は、0℃に冷却した。 ローラーを用いて優れた表面特性を有する3μ から4mのリチウムが付着された。リチウムで 被覆された世解質は、その後、ポリプロピレン 支持体から剝離された後、通常の復合正電標、 即ち、2C/cm² のTiSa/ショーウィニガン・ブ ラック(Shawinigan black)/電解質、に固定さ れ、一方、リチウムの側にはニッケルの薄膜 が、電流コレクターとして固定される。この部

木発明は、また、純粋なリチウム合金又は半 電池を含む電気化学電池に関する。

[实施例]

本発明について、以下の実施例によって、説明するが、本発明に れらによって模定されるものではない。

実施例1

品の電池特性は、促述の金属コレクター上のリチウム電極の電池特性と極めて類似している。この電池について、80℃の温度で、C/12の割合で20回サイクル試験した。その結果、このリチウム付着方法によって、電解質と接触しているリチウムの表面に有害な絶縁膜が形成されないことが確認された。

夹施例 2

EO/MGE比が80/20のエチレン・オキサイドとメチル・グリシシル・エーテフのロロントであって、20μ以このテフフ持いのは登録TEFLON)のシート上に用といるは、厚さ100μのシートを変換1と同じ数20元/年前ので、3μから 5μのリチウムが、裕温205行れた。 3μから 5μのリチウムが、裕温205行ないた。 はシートの巻きもどし速度50cm/min付けるれた。4cm²の下154カソードに対し取り下のだされた。4cm²の下154カソードに対しの口以下のた。かけた、この世地は60℃で100Ω以下のたりにありた。

実施例3

約5重量%のアクリル・エーテルを含む点を 除き、実施例2と等価な膜を作成した。このク ロスーリンケージ・グループの存在によって、 このように作成された膜はより秀れた機械特性 とともにより秀れた変形に対する揺拡力を有せ しめられた。250℃の温度で、25cm/minの速 渡に保持された 7μから 8μのリチウムが、そ の上に付着された。実施例2で述べた膜におけ ると同様の電解費を有する、付加されたショー ウィンガン・ブラックを含む、4cm²の酸化バナ ジウムのカソードを、それに固定した。この形 式の電池の特性電圧を瞬時に測定し、3、4 V であることが明らかとなった。20℃で150 Q以下の電池インピーダンスであることによっ て該リチウムー電解質の界面は、商業的に生産 された積層されたリチウムで得られる界面と同 様であることが確認された。この電池は、放電 比C/IO及び充電比C/20のサイクルで、 デンドライトが生ぜず95%以上のクーロン

バナジウム上に設けられた正電板に組み立てられている点及び Cu上に支持されている点で根違している。この材料は、コイル上に巻かれていた。この半電池アセンブリ(組み立てられた部品)は、電解質側の面が溶験リチウムに面しりチウムが付着された。 40 cm/minの速度で 5μのリチウムを、正電極に瞬間的の面せしめて、幅上に付着させた。

実施例 6

第2図に示す装置を用いて、50回/square のNi金属化されたポリプロピレンからなる膜を製造した。実施例3と同じ条件下で、金属化された側の面上に10μの溶融リチウムを付着した。電池として組み立てたが、リチウムは予想どおりに動作した。

夹施例7

この特別な実施例においては、電気絶縁性ニス、 8μ以下で被覆した、10μのアルミニウム支持膜を準備した。このニスは、市銀のエポキシ・レジンから作られ、例えば、装飾用に金属

ミック・イールド(coulomic yield)で正常に動作する。

灾施例 4

リチウム塩を含んでいない点を除き、実施例1におけると同様に得られた膜を用いた。膜厚は100 μであって、角錐形パターンを有する彫込みのあるローラーを用い、第1図に示した装置によって、溶歴リチウムを狭膜上に付着した。その特性は次のとおりである。

バージニアのインターロント社で定義されて いるように200カウント、24Q深さ、電圧 = 5・0であった。200℃、速度 JOca/ min で溶敏リチウム浴のこのローラーによって、頭 を放路のない、 Jμの厚さが一定のリチウム 膜が付着される。これを電池に装着した場合の はに電解質の界面の抵抗が、積層によって等値 されたリチウムの場合に観察される抵抗と等値 であることがわかった。

医施佛 5

実施例3と同じ電解費を用いたが、既に酸化

を保護するために用いられるものである。クロ ス・リンキング処理の後に、保護されたアルミ ニウム支持体を数時間乾燥した。そして、本発 明に係る製造方法によって、実施例2と等価な 条件下で 5 μのリチウム膜を付着した。 A1/ 絶 緑性レジング 5μのリチウムの組合せを、次い で、電解質/TiSz電板(1クーロン/cz*)/コレク ターの副組み立て部品と接触させた。この接触 の際、この電板による電流コレクション(採 取)を可能とするために、ポリプロピレンがリ チウムの一部分の表面を自由になすよう注意し た。正電極と電解製の材料との組成は実施例2 と同じである。この電池を、室温で 150サイク ル以上のサイクル試験を行った。その結果、こ の条件下で用いられるプラスチック被覆の運動 力学的安定性(動作安定性)及び室温において さえ、通常リチウムに用いられることがない、 低価格の支持体の使用可能性が確認された。ク ロス・リンクされた二スを使用することは、必 要不可欠ではなく、他の抵抗ニスもこの目的に

用いることができる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に従って操作を行なうための 装置を検式的に図解したものであり、第2図は 同じ操作を行うための他の装置の模式図であ

1…スプール、

2 ... ローラー

3 --- シート、

3、…溶融リチウムの薄膜、

5 … 巻取りスプール、 7 … 裕、

9…リチウム、

11…加热素子、

13…熟絶緑物、

19 --- ローラー

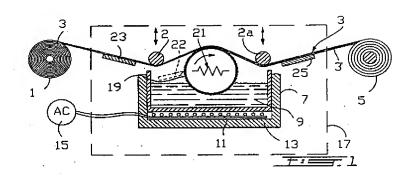
2 1 -- 加熱器、

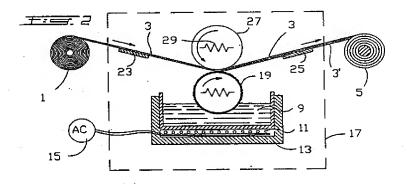
22…援取り機、

23,25…温度調節器、

27 ... ローラー

29…加熱器、





第1頁の統き ⑤Int.Cl.5 識別記号 庁内整理番号 H 01 M 4/40 7239-5H 10/40 A 8939-5H

⑫発 明 者 ミシエル ロビテーユ カナダ国 ケベツク サントージュリ シユマン ドユフ ェル ア シヴアル 325